Ueber

Verbindungen

der

Oxalsäure und ihrer Alkalisalze

mit

Arsen-, Antimon- und Wismuttrioxyd.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

der Hohen Philosophischen Facultät

der

Universität Basel

von

Karl Bierbrauer

aus Runkel a. d. Lahn, Prov. Hessen-Nassau.

ACAD. MED. BAT. BIBL.

Berlin.

Vogel's Buchdruckerei, NW., Spenerstr. 4.

1898.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548622_0147

Seiner lieben Mutter

in Dankbarkeit gewidmet.

Einleitung.

Die Weinsäure und ihre Salze sowie die Oxalsäure sind schon seit langer Zeit als besonders reaktionsfähig gegen anorganische Oxyde bekannt. Namentlich haben die Salze des Antimontrioxyds mit der Weinsäure schon frühzeitig das Interesse der Chemiker erregt, weil in ihnen die gewöhnlichen Reaktionen der antimonigen Säure verändert sind.

Dagegen hatte man ähnliche Verbindungen der Oxalsäure und ihrer Salze bis vor kurzem in derselben Richtung noch wenig erforscht. Erst A. Rosenheim hat in neuerer Zeit Untersuchungen auf diesem Gebiete angestellt; er hoffte durch das Studium dieser Oxalsäureverbindungen Rückschlüsse auf die Bildungsart complexer anorganischer Salze und auf ihre Beziehungen zu Doppelsalzen machen zu können.

In einer ersten Mittheilung[1]) untersuchte er die Einwirkung von Vanadinsäure, Molybdänsäure und Wolframsäure auf Oxalsäure und ihre Alkalisalze.

Eine zweite Mitteilung[2]) beschäftigte sich mit den Oxalsäure-Alkali-Verbindungen der Thonerde,

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. B. 4 S. 352.
[2]) „ „ „ „ B. 11 S. 175.

des Chromoxyds und Eisenoxyds. Es gelang hierbei Verbindungsreihen der folgenden Zusammensetzung zu isolieren:

1. $3\,R_2O,\ M_2O_3,\ 6\,C_2O_3$
2. $2\,{}^1/_2\,R_2O,\ M_2O_3,\ 5\,C_2O_3$
3. $2\,R_2O,\ M_2O_3,\ 4\,C_2O_3$
4. $R_2O,\ M_2O_3,\ 4\,C_2O_3$

(R = K, Na, NH_4, M = Al, Cr, Fe.)

Die freien Säuren zu diesen Salzen waren nicht existenzfähig.

Es wurde für sämmtliche dieser Verbindungsreihen durch physikalische Methoden, wie Leitfähigkeitsbestimmung u. s. w. gezeigt, dass complexe Körper vorlagen, welche sich um so unbeständiger erwiesen, je basischer das in ihnen enthaltene Sesquioxyd war.

Es sind nun verschiedene analog zusammengesetzte Verbindungen der oxalsauren Salze mit den Sesquioxyden einiger anderer Elemente wie des Antimons, Arsens und Wismuts von älteren Chemikern in der Litteratur beschrieben; auch eine Reihe wesentlich complizierter zusammengesetzter derartiger Verbindungen ist angegeben. Auf Veranlassung des Herrn Privatdozenten Dr. Rosenheim sollte nun in der Arbeit untersucht werden, in wiefern diese Körper den von ihm studierten Aluminium-, Chrom- und Eisenoxalaten in ihrem Verhalten entsprechen. Ferner sollte festgestellt werden, ob sich arsensaure Salze zu Doppelsalzen oder zu complexen Verbindungen mit oxalsauren Salzen vereinigen.

Von den zu untersuchenden Körpern sind die Verbindungen der antimonigen Säure mit Oxalaten

bisher am meisten studiert worden. Péligot[1]) erhielt durch Absättigen von Oxalsäure mit frisch gefälltem Antimonoxyd ein oxalsaures Antimonoxyd der Formel

$$Sb_2O_3, 2\,C_2O_3 + H_2O.$$

Die Zusammensetzung dieser Verbindung wurde bei späteren Untersuchungen durch andere Chemiker bestätigt.

Angeregt durch die Untersuchung des Brechweinsteins und der analogen anderen weinsauren Salze suchten eine ganze Anzahl von Chemikern Verbindungen der Oxalsäure, die neben Antimonoxyd noch Alkali enthielten darzustellen. Es gelang dies zunächst nur bei Anwendung des sehr gangbaren „Sauerkleesalzes“ des Kaliumbioxalates. Schon Lassaigne[2]) sowie bald darauf Bussy[3]) und später Péligot[4]) erhielten durch Absättigung einer Lösung des Oxalates mit frisch gefälltem Ammontrioxyd schön krystallisierte Verbindungen, deren analytische Festlegung jedoch, wie durch spätere Autoren festgestellt wurde, ihnen nicht vollständig gelang.

Bei ihrer ausgedehnten und gewissenhaften Untersuchung der oxalsauren Salze stellten Souchay und Lenssen[5]) eine Reihe von Antimonoxydverbindungen rein dar und ihre Ergebnisse wurden durch die bald darauf folgende ausgedehnte Untersuchung von N. Svensson[6]) teils bestätigt, teils wesentlich erweitert.

---

[1]) Annal. de Chim. et Phys. [3] $20_{,233}$.

[2]) Journ. Chim. med. $3_{,273}$; Mag. Pharm. $19_{,142}$.

[3]) Journ. Pharm. $24_{,616}$.

[4]) L. c.

[5]) Liebigs Ann. Bd. $105_{,249}$ u. fig.

[6]) Lunds Univers. Arskrift 1867. Ber. d. deutsch. chem. Ges. $3_{,314}$.

Svensson erhielt eine ausserordentlich grosse Zahl zum Teil sehr komplizierter Verbindungen, auf deren Darstellungsweise im experimentellen Teil der vorliegenden Arbeit zurückzukommen sein wird. Hier seien zunächst nur die von ihm angegebenen Formeln der Salze angeführt und zwar seien sie der besseren Uebersicht halber in der alten dualistischen Form wiedergegeben. Es werden in der citierten Arbeit folgende Formeln genannt, die sich teilweise mit den Angaben früherer Autoren decken.

1. Sb_2O_3, 2 C_2O_3 + H_2O
2. K_2O, Sb_2O_3, 4 C_2O_3 + H_2O
3. 3 K_2O, Sb_2O_3, 6 C_2O_3 + 6 H_2O und + 8 H_2O
4. 2 K_2O, Sb_2O_3, 6 C_2O_3 + 4 H_2O
5. 5 K_2O, Sb_2O_3, 10 C_2O_3 + 7 H_2O
6. 3 Na_2O, Sb_2O_3, 6 C_2O_3 + 9 H_2O
7. 3 $(NH_4)_2O$, Sb_2O_3, 6 C_2O_3 + 4 H_2O
8. $(NH_4)_2O$, Sb_2O_3, 4 C_2O_3 + 10 H_2O
9. 3 $(NH_4)_2O$, 2 Sb_2O_3, 9 C_2O_3 + 16 H_2O
10. 4 $(NH_4)_2O$, Sb_2O_3, 8 C_2O_3 + 16 H_2O.

Ausser diesen Verbindungen hatte nach Rammelsburg die folgenden andersartig zusammengesetzten Körper[1]) beschrieben:

11. 5 K_2O, 2 Sb_2O_3, 11 C_2O_3 + 7 H_2O
12. 2 K_2O, Sb_2O_3, 7 C_2O_3 + 4 H_2O
13. 5 Na_2O, 2 Sb_2O_3, 11 C_2O_3 + 15 H_2O
14. 5 $(NH_4)_2O$, 2 Sb_2O_3, 11 C_2O_3 + 7H_2O.

---

[1]) Unter den hier angeführten Körpern sind eine Anzahl, die in ihrer Zusammensetzung den oben angeführten Aluminium-, Chrom-, und Eisenoxalaten entsprechen. Es sind dies die Salze No. 2, 3, 6, 7 und 8.

Die anderen Verbindungen sind, wie aus ihrer komplizierten Formel hervorgeht, entweder wieder als Doppelverbindungen dieser complexen Grundtypen oder vielleicht sogar teilweise als zufällige Mischungen aufzufassen.

Um einerseits hierüber Klarheit zu gewinnen, andererseits aber auch die Reaktionsbedingungen bei der Bildung der Grundtypen festzulegen, die in den oben citirten Arbeiten ziemlich willkürlich gewählt waren, sollten die vorliegenden Versuche dienen.

Das Kaliumsalz $3\,K_2O,\ Sb_2O_3,\ 6\,C_2O_3 + 6$ oder $8\,H_2O$ findet in der Färberei als Ersatz für Brechweinstein eine umfangreiche Verwendung und wird einfach unter dem Namen Antimonoxalat in den Handel gebracht. Das technische Präparat hat jedoch keine konstante Zusammensetzung und ist deswegen in dieser Richtung schon der Gegenstand einiger Untersuchungen, so von Percy Kay[1]) und Wagener[2]) geworden.

Verbindungen der Oxalsäure und ihrer Salze mit arseniger Säure sind bisher noch fast garnicht untersucht worden. Es liegt überhaupt nur eine Mitteilung in dieser Richtung vor, und zwar wollen Souchay und Lenssen[3]) durch Absättigung von saurem oxalsaurem Kali mit arseniger Säure ein Salz der Zusammensetzung:

$$3\,K_2O,\ As_2O_3,\ 6\,C_2O_3 + 6\,H_2O$$

dargestellt haben.

---

[1]) Ber. Bd. 21 S. 546.
[2]) „ „ 22 S. 288.
[3]) l. c.

Die Verbindungen oxalsaurer Salze und der Oxalsäure selbst mit Wismutoxyd sind dagegen wiederum häufiger studiert worden, doch liegen auch hier widersprechende Angaben vor, die wohl teilweise auf die Zersetzlichkeit der erhaltenen Körper zurückzuführen sind.

Schon über die Zusammensetzung des einfachen Wismutoxalates entspann sich eine lebhafte Diskussion.

Schwarzenberg[1]) erhielt zuerst eine krystallinische Verbindung, die Wismutoxyd und Oxalsäure enthielt und bei der Analyse Werte ergab, die annähernd auf die Formel

$$Bi_2O_3,\ 3\ C_2O_3 + 6\ H_2O$$

stimmten. Muir[2]) erhielt für seine auf demselben Wege dargestellte Verbindung die gleiche Formel während Souchay und Lenssen ein Salz derselben Zusammensetzung, jedoch mit einem Krystallwassergehalt von $7\frac{1}{2}$ Mol. H_2O darstellten. Heinz[3]) erhielt ferner ein nicht krystallinisches pulvriges Wismutoxalat der Zusammensetzung

$$Bi_2O_3,\ 2\ C_2O_3 + 1\frac{1}{2}\ H_2O.$$

Von Doppelverbindungen des Wismutoxalates mit Alkalien ist bisher nur eine wohlcharakterisierte mit einfacher Zusammensetzung dargestellt worden. Svensson erhielt ein gut krystallisierendes Doppelsalz der Zusammensetzung

$$K_2O,\ Bi_2O_3,\ 4\ C_2O_3 + 12\ H_2O.$$

Die übrigen bisher in der Litteratur angegebenen Verbindungen zeigen ausserordentlich komplizierte

[1]) Liebigs Ann. Bd. 64 S. 126.
[2]) Jahresber. 1878 S. 293.
[3]) Liebigs Ann. Bd. 111 S. 205.

Formeln und dürften nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit höchst wahrscheinlich als Gemenge zu betrachten und demgemäss aus der Litteratur zu streichen sein. Es sind dies die von Souchay und Lenssen beschriebenen Verbindungen

15 $(NH_4)_2O$, Bi_2O_3, 18 C_2O_3, + 24 H_2O
11 K_2O, Bi_2O_3, 14 C_2O_3 + 24 H_2O
7 K_2O, Bi_2O_3, 10 C_2O_3 + 24 H_2O.

Complexe Verbindungen oder Doppelsalze der Oxalsäure mit Arsensäure oder Antimonsäure sind bisher noch nicht bekannt.

Experimenteller Teil.

I. Antimonoxalate.

1. Oxalsaures Antimonoxyd.

Péligot erhielt durch Absättigung einer Oxalsäurelösung mit frisch gefälltem Antimonoxyd ein weisses krystallinisches Pulver der Zusammensetzung

$$Sb_2O_3, 2\,C_2O_3 + H_2O.$$

Svensson stellte dieselbe Verbindung dar, indem er eine Lösung von Antimonoxyd in Weinsäure mit einer konzentrierten Oxalsäurelösung fällte. Diese Verbindung würde ihrer Zusammensetzung nach ein basisches oxalsaures Antimonoxyd darstellen. Andere Verbindungen der Oxalsäure mit antimoniger Säure konnte Svensson trotz mehrfacher Versuche nicht gewinnen und so schien es, dass die von Berzelius [1]) angegebene Formel

$$Sb_2O_3, 3\,C_2O_3$$

für eine auf ganz gleichem Wege erhaltene Verbindung aus der Analogie mit entsprechenden anderen Körpern, nicht aber aus analytischen Resultaten gefolgert war.

Zur Kontrole der Angabe von Svensson wurde zunächst seine Darstellungsweiee wiederholt. Frisch

[1]) Lehrb. d. Chemie, 5. Aufl. Bd. $3_{\text{III}24}$.

gefällte gut ausgewaschene antimonige Säure wurde in Weinsäure gelöst und alsdann die Lösung mit einer kalt gesättigten Oxalsäurelösung behandelt. Es fiel alsbald ein schneeweisser krystallinischer Niederschlag aus, der sich unter dem Mikroskop als als vollständig homogen erwies und aus wohl ausgebildeten glänzenden Nadeln bestand. Die Analyse des lufttrockenen Produktes führte zu den folgenden Werten: [1])

Angew. Substanz g	Gefunden g	Gefunden %	Mittel
0,2126	0,1331	62,63 Sb_2O_3	62,52 Sb_2O_3
0,1532	0,0955	62,40 Sb_2O_3	
0,2592	0,0815	31,42 C_2O_3	31,64 C_2O_3
0,3102	0,0988	31,87 C_2O_3	
		Differenz:	5,84 H_2O

Diese Werte, die bei zwei verschiedenen Darstellungen erhalten wurden, führen zu der Formel

$$Sb_2O_3, 2\,C_2O_3 + 1\,1/2\,H_2O,$$

die sich von der von Svensson um $1/2$ Mol. Krystallwasser unterscheidet. Trotz wiederholter Versuche konnte ein Salz mit den von Svensson enthaltenen Wassergehalt nicht dargestellt werden. Auch auf anderem Wege durch Behandlung des später zu

[1]) Die Analyse der Verbindung wurde derart ausgeführt, dass zur Bestimmung der antimonigen Säure gewogene Mengen des Salzes unter Zusatz von Weinsäure gelöst wurden, die Lösung alsdann mit Natriumbicarbonat übersättigt und die antimonige Säure nach der bekannten Methode mit $1/20$ Normal-Jodlösung titriert wurde. Zur Bestimmung der Oxalsäure wurde aus einer schwefelsauren Lösung des Salzes Antimontrisulfid durch Schwefelwasserstoff ausgefällt und im Filtrat nach dem Wegkochen des überschüssigen Schwefelwasserstoffs die Oxalsäure mit Permanganatlösung titriert.

beschreibenden antimonoxalsauren Kalis mit Mineralsäuren wurde die Verbindung stets mit anderthalb Molekülen Krystallwasser erhalten, die, wie die nachfolgende Tabelle zeigt, wesentlich andere Werte ergiebt als sie Svensson erhielt.

	Erhalten im Mittel	Berechnet für Sb_2O_3, 2 $C_2O_3 + 1^1/_2 H_2O$	Berechnet für Sb_2O_3, 2 $C_2O_3 + 1 H_2O$
Sb_2O_3	62,52	62,74	64,00
C_2O_3	31,64	31,37	32,00
H_2O	5,34	5,39	4,00

Die erhaltenen Werte scheinen dafür zu sprechen, dass für das Salz die Formel zu verdoppeln und

$$2\,Sb_2O_3,\,4\,C_2O_3 + 3\,H_2O$$

zu schreiben ist, dass also in diesem Körper im Gegensatz zu den weiterhin zu besprechenden Alkaliantimonoxalaten eine Verbindung des Antimontrioxydes Sb_4O_6 vorliegt, dessen Molekulargrösse durch die Versuche von V. und C. Meyer[1]) und durch die analoge Beweisführung für das Arsentrioxyd von H. Biltz[2]) als erwiesen betrachtet werden kann.

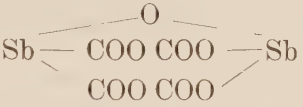
Es würde sich hierdurch auch die ausserordentlich geringe Reaktionsfähigkeit des Antimonoxalates und seine geringe Beziehung zu den später zu beschreibenden complexen Körpern erklären.

Direkte Molekulargewichtsbestimmungen der Verbindungen waren bei der Unlöslichkeit derselben in allen Lösungsmitteln — auch in Wasser ist sie vollständig unlöslich, mit kochendem Wasser zersetzt

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. Bd. 12 S. 1282.
[2]) Zeitschr. f phys. Chem. Bd. 19 S. 417.

sie sich sofort unter Abscheidung von antimoniger Säure — natürlich ausgeschlossen.

Mit verdünnten Akalien behandelt zersetzt sich die Verbindung ebenso wie beim Kochen mit Wasser unter Abscheidung von antimoniger Säure. Auch durch Mineralsäuren tritt vollständige Zersetzung des Molekularkomplexes ein. Nach seiner Zusammensetzung wäre der Körper als ein oxalsaures Antimonyl von der Konstitution



anzusprechen, doch ist, wie gesagt, wahrscheinlich die Formel zu verdoppeln. Auch Konstitutionswasserbestimmungen konnten hierüber zu keinem Aufschlusse führen, da schon bei ungefähr 90°, bei einer Temperatur, bei der nicht einmal das Krystallwasser ganz entfernt sein konnte, eine Zersetzung der Oxalsäure eintrat.

Es wurde nunmehr eine grosse Reihe weiterer Versuche angestellt, um zu Verbindungen der antimonigen Säure zu gelangen, die mehr Oxalsäure enthielten und in ihrer Zusammensetzung ev. einem möglichen gesättigten neutralen Antimonoxalat Sb_2O_3, $3\,C_2O_3$ oder gar einem sauren Oxalat Sb_2O_3, $6\,C_2O_3$ entsprächen.

Zu diesem Zwecke wurden teils konzentrierte Oxalsäurelösungen in der Siedehitze mit frisch gefüllter antimoniger Säure abgesättigt, teils wurden Lösungen gewogener Mengen Oxalsäure im Druckrohr mit berechneten Mengen antimoniger Säure behandelt.

Es gelang hierbei zwar nicht, die gewünschten vollständig gesättigten Verbindungen zu erhalten, doch zeigte die mikroskopische Untersuchung der bei allen Versuchen sich ausscheidenden Niederschläge, dass dieselben neben mehr oder weniger unveränderter antimoniger Säure einen in haarähnlichen feinen langen Nadeln krystallisierenden Körper enthielten, der sich in seinem Aeusseren von dem aus derberen Nadeln bestehenden, oben beschriebenen Antimonoxalat vollständig unterschied. Derselbe konnte aus dem Gemisch mit antimoniger Säure durch Schlemmen mit kaltem Wasser im Zustande ziemlicher Reinheit erhalten werden. In grösserer Menge wurde er gewonnen, indem eine siedende konzentrierte Oxalsäurelösung sehr vorsichtig unter fortgesetzter mikroskopischer Prüfung mit antimoniger Säure abgesättigt wurde, bis sich zeigte, dass letztere nicht mehr umgesetzt wurde. Derselbe Körper schied sich allerdings in geringeren Mengen als zweiter Anschuss nach dem schon oben beschriebenen Antimonoxalat aus der weinsauren Lösung aus.

In ihrem äusseren Verhalten zeigte die Verbindung dieselben Eigenschaften wie das oben beschriebene Salz. Die Analysen — es wurden zwei verschiedene Darstellungen untersucht — führten zu folgenden Ergebnissen:

Angew. Substanz g	Gefunden g	Gefunden %	Mittel
0,4520	0,2458	54,39 Sb_2O_3	54,72 Sb_2O_3
0,2210	0,1219	55,15 Sb_2O_3	
0,4520	0,1510	33,42 C_2O_3	33,50 C_2O_3
0,2822	0,0947	33,58 C_2O_3	
		Differenz:	11,78 H_2O

Hieraus ergiebt sich die Formel

$$2\,Sb_2O_3,\ 5\,C_2O_3 + 7\,H_2O.$$

Hierfür

	Berechnet		Gefunden im Mittel
$2\,Sb_2O_3 = 576$	54,24%	Sb_2O_3	54,72% Sb_2O_3
$5\,C_2O_3 = 360$	33,89%	C_2O_3	33,50% C_2O_3
$7\,H_2O = 126$	11,87%	H_2O	11,78% H_2O
1062	100,00%		100,00%

Geringe Beimengungen von freier antimoniger Säure waren, wie die Analyse zeigte, nicht ganz zu vermeiden. Immerhin ergiebt die Analyse mit hinlänglicher Schärfe, dass ein stärker gesättigtes, bisher noch unbekanntes Antimonoxalat vorlag, offenbar ebenfalls eine Verbindung des Antimontrioxyds Sb_4O_6.

2. Alkaliantimonoxalate

der Zusammensetzung $3\,R_2O,\ Sb_2O_3\ 6\,C_2O_3$.

Bei den basischen Sesquioxyden hatte Rosenheim, wie schon in der Einleitung erwähnt, die vollständig gesättigten complexen Oxalate von der Konstitution

$$M^{III} \equiv (COO\,COOR)_3$$

durch Absättigung konzentrierter wässeriger Lösungen der sauren Oxalate in der Siedehitze mit den frisch gefällten Oxydhydraten als schön krystallisierende Körper erhalten. Um die Analogie der sauren Sesquioxyde in dieser Richtung festzustellen, wurde zunächst die Darstellung der Antimonoxalate in gleicher Weise versucht und ferner die Beziehungen der erhaltenen Körper zu dem in dem vorigen Abschnitt beschriebenen oxalsauren Antimonoxyd studiert.

A. Kaliumantimonoxalat.

Wurde eine siedende konzentrierte Lösung von saurem oxalsauren Kali mit frisch gefälltem Anti-

montrioxyd langsam versetzt bis gerade Sättigung eingetreten war, und dann schnell möglichst unter Anwendung eines Heisswassertrichters filtriert, so krystallisierten aus der kalten Lösung sehr schöne zu sternförmigen Gruppen vereinigte Nadeln aus. Auch die weiteren Anschüsse ergaben dieselben oft fast centimeterlangen, prismatischen Krystalle.

Wurde bei der Absättigung nicht so schnell verfahren, so trat, da das Salz in siedendem Wasser nicht beständig war, oft Zersetzung ein.

Die Analyse [1]) des Produktes führte zu folgenden Resultaten:

Angew. Substanz g.	Gefunden g.	Gefunden %	Mittel
0.5614	0,2575 K_2SO_4	24,77 K_2O	
0.6782	0,3108 K_2SO_4	24,75 K_2O	
1.1760	0,5490 K_2SO_4	25.21 K_2O	24,80 % K_2O
0.2368	0,0436 K_2SO_4	24.86 K_2O	
0.4820	0,2204 K_2SO_4	24.70 K_2O	
0.6552	0,2976 K_2SO_4	24.53 K_2O	
0.5614	0,1504 Sb_2O_4	25.37 Sb_2O_3	
0.4918	0,1326 Sb_2O_4	25.54 Sb_2O_3	
0,6765	0,1784 Sb_2O_4	24,98 Sb_2O_3	
0,1214	titriert	24.80 Sb_2O_3	25,14 % Sb_2O_3
0.1818	„	24.88 Sb_2O_3	
0.1350	„	25.27 Sb_2O_3	
0,4918	„	37,80 C_2O_3	
1.176	„	37.56 C_2O_3	
0,2368	„	37.45 C_2O_3	37,61 % C_2O_3
0.1662	„	37.70 C_2O_3	
0,2228	„	37,51 C_2O_3	
		Differenz:	12,45 % H_2O.

[1]) Die Bestimmung der antimonigen Säure und der Oxalsäure wurden auch hier, wie schon oben angegeben, maassanalytisch durch Jodlösung bezw. Permanganatlösung ausgeführt. Zur Bestimmung des Alkalis wurde eine besondere Probe in Salzsäure gelöst, Anti-

Hieraus ergiebt sich für das Salz die Formel:

$$3\,K_2O, Sb_2O_3, 6\,C_2O_3 + 8\,H_2O.$$

	Berechnet:		Gefunden:
$3\,K_2O = 282$		$24{,}60\%$	$24{,}80\%$
$Sb_2O_3 = 288$		$25{,}13\%$	$25{,}14\%$
$6\,C_2O_3 = 432$		$37{,}69\%$	$37{,}61\%$
$8\,H_2O = 144$		$12{,}58\%$	$12{,}45\%$
1146		$100{,}00\%$	$100{,}00\%$

Das Salz ist in der gleichen Zusammensetzung von Svensson dargestellt worden. Er erhielt es dann auch mit einem Gehalte von 6 Mol. Krystallwasser. Rammelsberg [1]) stellte das gleiche Salz mit einem Gehalte von 9 Mol. Krystallwasser dar.

Bei den beschriebenen Versuchen wurde trotz vielfachen Wechsels der Konzentration und der sonstigen Versuchsbedingungen der Körper stets nur in der beschriebenen Form mit dem angegebenen Krystallwasser erhalten.

Das Salz ist in kaltem Wasser zunächst vollständig unzersetzt löslich. Bei einigem Stehen trübt sich jedoch die Lösung infolge geringer Abscheidung von antimoniger Säure.

Beschleunigt wird diese Zersetzung selbst durch gelindes Erwärmen, indem dabei eine Umsetzung eintritt, auf die im nächsten Abschnitt näher zurückgekommen wird.

Wird die klare wässrige Lösung des Salzes mit einigen Tropfen stärkerer Mineralsäuren — am besten eignet sich hierzu verdünnte Schwefelsäure — ver-

mon durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen und aus dem Filtrat das Alkali als Sulfat gewonnen und zur Wägung gebracht. Zur Kontrole der titrimetrischen Antimonbestimmung wurde das gefällte Antimonsulfit durch Salpetersäure oxydiert und als Antimonoxyd gewogen.

[1]) Poggendorf's Ann. Bd. 93 S. 177.

setzt, so beginnt fast sofort eine starke Ausscheidung des oben beschriebenen oxalsauren Antimonoxyds

$$Sb_2O_3,\ 2\ C_2O_3 + 1\frac{1}{2}\ H_2O$$

in glänzenden, sehr schön ausgebildeten Nadeln. Dieser Körper wurde analytisch identifiziert und diese Reaktion stellt eine ausgezeichnete Methode dar, ihn aus dem sehr leicht zugänglichen Kalisalze im Zustande absoluter Reinheit bequem darzustellen.

Im Uebrigen zeigt die Lösung des Salzes alle Reaktionen der antimonigen Säure sowohl wie der oxalsauren Salze. Nichtsdestoweniger kann man sie wohl mit vollem Rechte als ein complexsaures Salz einer hypothetischen antimonigen Oxalsäure

$$Sb \equiv (COO\ COOH)_3$$

ansprechen. Es spricht dafür die verhältnissmässig grosse Beständigkeit des Körpers in wässriger Lösung im Vergleich mit anderen Verbindungen der antimonigen Säure. Natürlich wird der ausserordentlich schwache Complex bei Angriff aller stärkeren Agentien sich sofort zersetzen. Daher treten sowohl alle sonstigen Reaktionen der antimonigen Säure, wie z. B. die mit Schwefelwasserstoff, und der Oxalsäure, wie die Fällung von Barium- und Calciumoxalat, unverändert ein.

Charakteristisch hierfür ist es auch, dass bei Zusatz der Mineralsäuren an Stelle der nicht beständigen freien antimonigen Oxalsäure sich das Salz oxalsaures Antimonoxyd bildet.

Bestätigt konnte die complexe Natur des Salzes noch durch Bestimmung der äquivalenten Leitfähigkeit werden. Dieselbe wurde ausgeführt mit Hülfe der Kohlrausch'schen Brückenwalze in der bekannten von Ostwald angegebenen Versuchsanordnung bei 25° und führte zu den folgenden Resultaten:

Das Salz liess sich bei 25°, wie zu erwarten war, zunächst ohne jegliche Zersetzung in Wasser lösen, so dass die für die stärkeren Konzentrationen notwendigen Lösungen sich darstellen liessen. Wurde die Verdünnung jedoch bis zu einer $^1/_{128}$ Normallösung fortgesetzt, so trat bei wiederholten Versuchen stets bei demselben Punkte plötzliche Zersetzung im Widerstandsgefässe ein. Die ganze Lösung trübte sich infolge Ausscheidung antimoniger Säure und die bis dahin ziemlich niedrige Leitfähigkeit stieg rapid, offenbar, da nunmehr an Stelle des langsam wandernden complexen Jons

$$Sb \equiv (COO\,COO)_3$$

das sehr stark leitende Oxalsäureion getreten war. Konnte nun auch natürlich nicht exakt nachgewiesen werden, dass nach dem Ostwald'schen Gesetze $\Delta = \mu_{1024} - \mu_{32}$ wirklich das neutrale Salz einer dreibasischen complexen Säure vorlag, so sprechen doch die ausserordentlich niedrigen Werte bei den messbaren Verdünnungen dafür, dass dem so ist. Wie nach dem sonstigen Verhalten des Salzes vorauszusehen war, bestätigt also diese Beobachtung, dass der wirklich vorhandene Complex ein so ausserordentlich schwacher ist, dass durch Wasser eine hydrolytische Spaltung eintritt.

Diese Thatsache, die, soweit bekannt, mit derartiger Schärfe noch in keinem anderen Falle zu beobachten war, scheint von Wichtigkeit zu sein sowohl für die Theorie der komplexsauren Verbindungen im allgemeinen, wie für die schwierige Bildungsweise einiger in der vorliegenden Arbeit behandelter Körper insbesondere. Die Leitfähigkeitsmessungen, soweit sie für das unzersetzte Salz durchführbar waren, ergaben die folgenden Werte:

v	p_1	p_2	p
16	73,6	74	73,8
32	81,7	82	81,8
64	89	89,6	89,3

Die weiteren Anschüsse dieser Darstellung brachten zunächst denselben Körper in teilweise schön ausgebildeten Krystallen. Alsdann schied sich ein anderes Salz in sehr grossen wohlausgebildeten rhombischen Prismen aus, das, wie die Analyse zeigte, ein ziemlich kompliziert zusammengesetztes Doppelsalz des beschriebenen complexen Kalisalzes mit Kaliumbioxalat darstellte. Diese Verbindung, wie alle ähnlichen — ihre Zahl ist bei den Antimonoxalaten eine sehr grosse — soll erst später abgehandelt werden. Bei dieser ausserordentlich komplizierten Zusammensetzung vieler Antimonoxalate erscheint es, um zu einer klaren Systematik zu gelangen, wünschenswert, erst die Grundtypen zu betrachten, die, vom dreiwertigen Antimon sich ableitend, in ihrer Zusammensetzung den komplexen Thonerdeoxalaten u. s. w. entsprechen.

B. Natriumantimonoxalat.

Wesentlich anders und komplizierter als beim Kalisalz verlief der Versuch ein normales antimonigoxalsaures Natron darzustellen. Wurde das sehr schwer lösliche saure oxalsaure Natron in der Siedehitze mit frisch gefällter antimoniger Säure abgesättigt, so lösten sich zwar bei langsamen Zusatz derselben bedeutende Mengen auf; wurde jedoch zuviel hinzugesetzt, so trat plötzlich totale Zersetzung unter Abscheidung fast der ganzen Menge schon gelöster antimoniger Säure ein. Es wurde deswegen die Absättigung sehr vorsichtig vorgenommen, am besten sogar nicht in starker Siedehitze, sondern auf dem Wasserbade, bis gerade keine Lösung mehr eintrat.

Aus der erkalteten filtrierten Lösung schied sich zunächst eine bedeutende Menge unveränderten Natriumbioxalates ab, dem wechselnde aber stets geringe Mengen antimoniger Säure beigemengt waren.

Der zweite Anschuss brachte eine bedeutende Ausscheidung eines krystallinischen Pulvers, wie die Analyse erwies, reine antimonige Säure. Nunmehr war offenbar in der Lösung, nachdem beide Komponenten sich teilweise wieder ausgeschieden hatten, ein Geichgewichtszustand eingetreten.

Der dritte Anschuss brachte fast vollkommen ausgebildete, diamantglänzende, monokline Prismen, denen geringe Mengen kleinerer scheinbar rhombischer, auch stark brechender Krystalle beigemengt waren. Die verschiedenen Krystalle liessen sich mechanisch leicht trennen. Der vierte Anschuss endlich brachte nur die letzteren kleineren Krystalle, allerdings in nicht allzugrosser Ausbeute.

Die grösseren zuerst ausgeschiedenen Krystalle erwiesen sich als ein Antimonoxalat von bisher noch nicht bekannter Zusammensetzung. Es wird weiterhin auf diese Verbindung zurückzukommen sein. Die kleineren rhombischen Krystalle jedoch waren das erwartete Salz. Seine Analyse führte zu den folgenden Resultaten:

Angew. Substanz g	Gefunden g	Gefunden %	Mittel
0,3570	0,1429 Na_2SO_4	17,48 Na_2O	17,40 % Na_2O
0,4260	0,1689 Na_2SO_4	17,32 Na_2O	
0,1442	titriert	26,20 Sb_2O_3	26,32 % Sb_2O_3
0,1640	„	26,43 Sb_2O_3	
0,2750	„	39,75 C_2O_3	39,75 % C_2O_3
		Differenz:	16,53 % H_2O

Hieraus ergiebt sich die Formel:

$$3\,Na_2O,\,Sb_2O_3,\,6\,C_2O_3 + 10\,H_2O.$$

	Berechnet:		Gefunden:
$3\,Na_2O$	= 186	= 17,13 %	17,40 %
Sb_2O_3	= 288	= 26,52 %	26,32 %
$6\,C_2O_3$	= 432	= 39,78 %	39,75 %
$10\,H_2O$	= 180	= 16,57 %	16,53 %
	1086	100,00 %	100,00 %

Die Verbindung ist wesentlich zersetzlicher als das Kaliumsalz. Sie löst sich zwar auch zunächst unzersetzt in kaltem Wasser, nach wenigen Minuten tritt aber schon Trübung unter Ausscheidung von antimoniger Säure ein. Beim geringsten Erwärmen ist die Zersetzung eine augenblickliche. Im übrigen zeigt sie ebenso wie das Kalisalz alle Reaktionen der antimonigen Säure und Oxalsäure.

Svensson hat denselben Körper auf entsprechende Weise nicht bekommen können. Er erhielt ihn jedoch, indem er oxalsaures Antimonoxyd Sb_2O_3, $2\,C_2O_3$ auf neutrales Natriumoxalat unter Zusatz geringer Mengen Oxalsäure einwirken liess. Es entstand offenbar bei dieser empirischen Darstellungsweise ein ähnliches Gleichgewichtsverhältnis wie bei dem soeben beschriebenen Versuche. Erst dann konnte sich das Salz bilden.

C. Ammoniumantimonoxalat.

Noch wesentlich schwieriger als das Natriumsalz war das entsprechende Ammoniumsalz zu erhalten. Wurde eine konzentrierte Lösung von saurem oxalsauren Ammon mit antimoniger Säure abgesättigt, ebenso wie bei der Darstellung des

Kalium- und Natriumsalzes, so krystallisierten aus dem Filtrate zunächst ausserordentlich grosse Mengen unveränderten Bioxalates aus. Erst der zweite und der dritte Anschuss ergaben neben diesem noch prismatische Krystalle, die jedoch, wie die Analyse erwies, nicht das gesuchte Salz, sondern Körper ausserordentlich komplizierter Zusammensetzung waren. Diese Verbindungen, die offenbar Doppelsalze des gesuchten Grundtypus mit den sauren Oxalaten vorstellten, werden weiterhin beschrieben werden.

Auch Svensson konnte, wie er in seiner wiederholt citierten Arbeit ausführt, ein Ammoniumsalz der gesuchten Zusammensetzung auf analogem Wege wie beim Kalium- und Natriumsalz nicht erhalten, sondern kam ebenfalls dabei zu ausserordentlich kompliziert zusammengesetzten Produkten.

Durch Erwägung des verschiedenen Verhaltens des Kalium- und Natriumsalzes gelang es eine Darstellungsmethode für das Ammoniumsalz aufzufinden. Das Kaliumsalz, der verhältnissmässig beständigste Körper, hatte sich direkt aus der konzentrierten Lösung ausgeschieden. Die Leitfähigkeitsbestimmungen hatten gezeigt, dass das Salz als complexe Verbindung nur in den verhältnismässig konzentriertesten Lösungen beständig ist, dass dagegen schon bei geringer Verdünnung hydrolytische Spaltung des Complexes eintritt. Das entsprechende Natriumsalz hatte sich nur aus den konzentriertesten Endlaugen ausgeschieden und war, wie schon qualitative Versuche zeigten, durch kaltes Wasser derartig zersetzlicher als das Kalisatz, dass Leitfähigkeitsbestimmungen mit ihm garnicht mehr auszuführen waren.

Hieraus ergab sich, dass die Bildung der Salze dieser Reihe dadurch zu begünstigen war, dass man

die Möglichkeit einer Dissociation nach Kräften herabminderte.

Um diesen Zweck zu erreichen, wurde eine, wie oben angegeben, abgesättigte konzentrierte Lösung von antimoniger Säure in 20 g. Ammoniumbioxalat mit 10 g. krystallisierter Oxalsäure versetzt und wurde hierdurch thatsächlich der gewünschte Zweck erreicht, jedoch krystallisierte auch hier nicht der gesuchte Körper, sondern ein Salz

$$(NH_4)_2O, Sb_2O_3, 4C_2O_3, + 12H_2O$$

aus, auf das weiterhin eingegangen wird.

Alsdann wurde, um den Dissociationsgrad herabzudrücken, unter Zusatz von Alkohol gearbeitet und diesmal mit dem erwarteten Erfolge. Die abgesättigte Lösung wurde unmittelbar nach dem Erkalten mit ungefähr der gleichen Menge Alkohol versetzt. Es krystallisierten reichliche Mengen unveränderten Ammoniumoxalates aus. Nach 12stündigem Stehen wurde der Niederschlag abgesaugt und das Filtrat nunmehr mit drei Volumen absoluten Alkohol vermischt. Es schied sich ein voluminöser, glänzend weisser, krystallinischer Niederschlag aus, der aus verfilzten kleinen Nadeln bestand. Dieselben wurden abgesaugt und lufttrocken zur Analyse verwendet, die zu den folgenden Resultaten führte:

Angew. Substanz g	Gefunden g	Gefunden %	Mittel
0,4580	0,3046 Pt.	17,83 $(NH_4)_2O$	17,75 % $(NH_4)_2O$
0,4851	0,3215 Pt.	17,67 $(NH_4)_2O$	
0,1322	titriert	29,97 Sb_2O_3	30,03 % Sb_2O_3
0,2640	„	30,09 Sb_2O_3	
0,6980	„	46,10 C_2O_3	46,18 % C_2O_3
0,2464	„	46,27 C_2O_3	
		Differenz:	6,04 % H_2O

Hieraus ergiebt sich die Formel:

$$3\,(NH_4)_2O,\ Sb_2O_3,\ 6\,C_2O_3 + 3\,H_2O$$

	Berechnet:			Gefunden:
$3\,(NH_4)_2O$	= 156	=	17,67 %	17,75 %
Sb_2O_3	= 288	=	30,06 %	30,03 %
$6\,C_2O_3$	= 432	=	46,45 %	46,18 %
$3\,H_2O$	= 54	=	5,82 %	6,04 %
	930		100,00 %	100,00 %

Die Verbindung verhielt sich in ihren Reaktionen, wie es nach dem Kalium- und Natriumsalz zu erwarten war. Antimonige Säure und Oxalsäure waren, wie gewöhnlich nachweisbar, mit warmem Wasser zersetzte sich das Salz sofort unter Abgabe von antimoniger Säure, in kaltem Wasser löste es sich zunächst klar, dann trat aber ebenfalls schnelle Zersetzung ein. Setzte man zu der Lösung im kalten Wasser einen Tropfen Schwefelsäure, so schied sich, wie bei allen Salzen dieser Reihe eine reichliche Menge oxalsauren Antimonoxyds in sehr schön ausgebildeten Nadeln ab.

3. Alkaliantimonoxalate

der Zusammensetzung $5\,R_2O,\ 2\,Sb_2O_3,\ 11\,C_2O_3$.

Durch vorsichtiges Behandeln der wässrigen Lösungen der den in dem vorigen Abschnitt beschriebenen Antimonoxalaten entsprechenden Sesquioxydoxalaten des Aluminiums u. s. w. mit verdünntem Alkali hatte Rosenheim durch Abspaltung einer Oxalsäurekette wohlcharakterisierte Verbindungen der Zusammensetzung

$$2^1/_2\ R_2O,\ M_2O_3,\ 5\ C_2O_3$$

und der Konstitution

$$M_2 \overset{OH}{\equiv\!\equiv} (COO\ COOR)_5$$

erhalten. Es war zu untersuchen, ob bei den viel leichter zersetzlichen Antinonoxalaten ähnliche Erscheinungen zu beobachten seien.

Zu diesem Zwecke wurde zunächst das oben beschriebene Kaliumsalz

$$3\ K_2O,\ Sb_2O_3,\ 6\ C_2O_3$$

in lauwarmem Wasser klar gelöst und diese Lösung kurze Zeit zum Sieden erhitzt, bis gerade Abscheidung von antimoniger Säure eintrat. Aus der filtrieten Lösung schieden sich zunächst grosse Mengen des unveränderten angewendeten Salzes ab, dann krystallisierten grössere Mengen monokliner Prismen aus. Die Analyse des Körpers führte zu den folgenden Werten:

Angew. Substanz g	Gefunden g	Gefunden %	Mittel
0,4364	0,1559 K_2SO_4	20,46 K_2O	20,46 % K_2O
0,4364	0,1146 Sb_2O_4	24,87 Sb_2O_3	24,64 % Sb_2O_3
0,6124	titriert	24,41 Sb_2O_3	
0,1305	„	33,47 C_2O_3	33,47 % C_2O_3
		Differenz:	21,43 % H_2O

Diese Worte führen zu der Formel:

$$5\ K_2O,\ 2Sb_2O_3,\ 11C_2O_3 + 28\ H_2O$$

	Berechnet:		Gefunden:
$5\ K_2O$	= 470	= 20,07 % K_2O	20,46
$2\ Sb_2O_3$	= 576	= 24,59 %	24,64
$11\ C_2O_3$	= 792	= 33,81 %	33,47
$28\ H_2O$	= 504	= 21,53 %	21,43
	2342	100,00 %	100,00 %

Der Versuch wurde wiederholt und zwar derart, dass statt die klare Lösung zu kochen, mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt wurde, bis eine reichliche Abscheidung von antimoniger Säure, die bei diesem Versuche nicht pulvrig wie sonst, sondern flockig sich ausschied, eingetreten war. Es krystallisierten auch diesmal im zweiten Anschusse monokline Prismen aus, die sich als dasselbe Salz wie oben, jedoch mit wesentlich geringerem Wassergehalt erwiesen. Es wurden hierbei die folgenden Werthe erhalten:

Angew. Substanz g	Gefunden g	Gefunden %	Mittel
1,4140	0,6310 K_2SO_4	24,11 K_2O	24,11 % K_2O
0,1240	titriert	29,22 Sb_2O_3	29,22 % Sb_2O_3
0,5672	„	40,01 C_2O_3	40,01 % C_2O_3
		Differenz:	6,66 % H_2O

Hieraus ergiebt sich die Formel:

$$5\,K_2O,\ 2\,Sb_2O_3,\ 11\,C_2O_3 + 7\,H_2O$$

	Berechnet:		Gefunden:
$5\,K_2O$	= 470 =	24,04 %	24,11 % K_2O
$2\,Sb_2O_3$	= 576 =	29,33 %	29,22 % Sb_2O_3
$11\,C_2O_3$	= 792 =	40,32 %	40,01 % C_2O_3
$7\,H_2O$	= 126 =	6,41 %	6,66 % H_2O
	1964	100,00 %	100,00 %

Dieses Salz zersetzt sich schon bei Uebergiessen mit kaltem Wasser unter reichlichem Abscheiden von antimoniger Säure.

Genau dieselbe Verbindung mit gleichem Wassergehalt hatte Rammelsberg[1]) direkt bei der Absättigung von Kaliumbioxalat mit antimoniger Säure neben dem obenbeschriebenen Kaliumantimonoxalat

[1]) Pogg. Ann. 93 S. 127.

erhalten. Ihre Bildung ist offenbar darauf zurückzuführen, dass er in verdünnter Lösung unter lang anhaltendem Kochen absättigte, wobei das primär gebildete normale Salz sich teilweise wieder zersetzte. Ganz in derselben Weise erhielt er das entsprechende Ammonium- und Natriumsalz

$$5\,(NH_4)_2O,\ 2\,Sb_2O_3,\ 11\,C_2O_3 + 7\,H_2O$$

und

$$5\,Na_2O,\ 2\,Sb_2O_3,\ 11\,C_2O_3 + 15\,H_2O.$$

Er giebt von den Salzen eine genaue krystallographische Beschreibung und die analytischen Belege stimmen ausgezeichnet. Angesichts dieser Thatsache und der entsprechenden Formel des Kaliumsalzes kann an der Richtigkeit der aufgestellten Formeln nicht gezweifelt werden, wenn es auch, trotz einer grossen Anzahl unter den verschiedensten Versuchsbedingungen ausgeführten Darstellungen nicht gelang, diese Natrium- und Ammoniumsalze wiederum zu erhalten.

Es liegt bei der ausserordentlich leichten Zersetzlichkeit dieser Salzreihen sicher an dem zufälligen Treffen der Konzentrationsverhältnisse, die Rammelsberg nicht genauer beschreibt, so dass die damals gewonnenen Verbindungen nicht wieder erhalten werden konnten. Bei allen Versuchen ging die Zersetzung weiter, es schied sich antimonige Säure aus und das angewendete Bioxalat krystallisierte unverändert.

Natürlich ging die Zersetzung der normalen Antimonoxalate $3\,R_2O,\ Sb_2O_3,\ 6\,C_2O_3$ auch über diese Zwischenstufe hinaus, wenn entsprechend den Versuchen bei den Aluminiumoxalaten unter Zusatz von verdünnten Aetzalkalien gearbeitet wurde.

Immerhin ist der Reaktionsverlauf unter Berücksichtigung der individuellen Verschiedenheiten der antimonigen Säure von den basischen Sesquioxyden hier der ganz analoge wie bei den Aluminiumoxalaten. Bei diesen entsteht aus den normalen Verbindungen

$$Al \equiv (COO\ COOR)_3$$

unter Zusammenlagerung von zwei Molekülen entsprechend der Neigung des Aluminiums, in konzentrierten Lösungen doppelmolekulare Verbindungen zu bilden — Aluminiumchlorid $Al\,Cl_3$ ist trotz der erwiesenen Dreiwertigkeit des Aluminiums in konzentrierten Lösungen als doppelmolekular $Al_2\,Cl_6$ zu betrachten — Verbindungen der Zusammensetzung[1])

$$Al_2 \overset{OH}{\equiv} (COO\ COOR)_5$$

Bei den vorliegenden Körpern verläuft, den Eigenschaften der antimonigen Säure entsprechend, die wie schon oben ausgeführt, nachgewiesenermassen die bimolekulare Formel Sb_4O_6 hat, eine Eigenschaft, die auch schon auf die Zusammensetzung des oxalsauren Antimonoxyds von Einfluss war, derartig, dass vier Moleküle der Verbindung

$$Sb \equiv (COO\ COOR)_3$$

zusammentreten zu den Verbindungen

$$Sb_2 \overset{OOC}{\underset{OOC}{\equiv}} (COO\ COOR)_5$$

$$5\ R_2O,\ 2\ Sb_2\ O_3,\ 11\ C_2O_3.$$

[1]) Rosenheim, Zeitschr. f. anorg. Chem. Bd. 11 S. 184

Ob diese Verbindungen noch als complexe Körper aufzufassen sind, liess sich bei ihrer ausserordentlichen Zersetzlichkeit selbst in kaltem Wasser experimentell nicht prüfen, ist aber nach den Eigenschaften der anderen noch verwandten Antimonoxalate sehr wahrscheinlich.

---

4. Alkaliantimonoxalate

der Zusammensetzung $2\,R_2O,\ Sb_2O_3,\ 4\,C_2O_3$.

Durch stärkere Einwirkung von Aetzalkali auf die complexen Alkalioxalate der basischen Sesquioxyde hatte man eine neue Reihe wohlcharakterisierter Verbindungen der Zusammensetzung

$$2\,R_2O,\ M_2O_3,\ 4\,C_2\,O_3$$

und der Konstitution

$$M \overset{OH}{\overset{\diagup}{=\!=}} (COO\ COOR)_2$$

erhalten. Bei der angegebenen Zersetzlichkeit der Antimonoxalate gegen Aetzalkali war eine analoge Darstellungsweise bei den vorliegenden Verbindungen ausgeschlossen.

Dagegen wurde auf andere Weise ein in diese bisher noch unbekannte Reihe gehöriger Körper, nämlich das Natriumsalz dargestellt.

Es war schon in dem Abschnitt über die normalen Antimonoxalate angeführt worden, dass bei der Darstellung des Natriumsalzes

$$3\,Na_2O,\ Sb_2O_3,\ 6\,C_2O_3$$

erst unverändertes Natriumbioxalat sich ausschied, dass alsdann ein in grossen Prismen krystallisierendes Salz erhalten wurde und dass erst zum Schluss das normale Antimonoxalat sich bildete.

Die Prismen des zweiten Anschusses stellten das erwähnte Salz dar und seine Entstehung ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass bei der grösseren Zersetzlichkeit des Natriumsalzes im Vergleich zum Kaliumsalz hier ein Teil des primär gebildeten normalen Natriumsalzes in der Lösung weiter zersetzt wurde, während beim Kaliumsalz die oxalsäurereichere Verbindung

$$5\ K_2O,\ 2\ Sb_2O_3,\ 11\ C_2O_3$$

sich bildet.

Bei mehrfach wiederholten Darstellungen wurde stets unter gleichen Versuchsbedingungen dieses sehr schön krystallisierende, gut charakterisierte Salz erhalten. Die Analysen desselben führten zu folgenden Resultaten:

Angew. Substanz g	Gefunden g	Gefunden %	Mittel
0,9168	0,3302 Na_2SO_4	15,73 Na_2O	15,81 % Na_2O
0,4408	0,1590 Na_2SO_4	15,74 Na_2O	
0,3774	0,1380 Na_2SO_4	15,96 Na_2O	
0,4132	titriert	36,38 Sb_2O_3	36,32 % Sb_2O_3
0,3816	„	36,16 Sb_2O_3	
0,4595	„	36,42 Sb_2O_3	
0,1832	„	36,56 C_2O_3	36,32 % C_2O_3
0,3514	„	36,11 C_2O_3	
0,3696	„	36,30 C_2O_3	
		Differenz:	11,55 H_2O

Diese Werte führen zu der Formel:

$$2\ Na_2O,\ Sb_2O_3,\ 4\ C_2O_3 + 5\ H_2O.$$

	Berechnet:		Gefunden:
$2\,Na_2O$	= 124	= 15,69 %	15,81 %
Sb_2O_3	= 288	= 36,45 %	36,32 %
$4\,C_2O_3$	= 288	= 36,45 %	36,32 %
$5\,H_2O$	= 90	= 11,41 %	11,55 %
	790	100,00 %	100,00 %

Die Konstitution dieser Verbindung würde demgemäss in der Formel

$$Sb \overset{OH}{\rightleftharpoons} (COO\,COO\,Na)_2 + 2\,H_2O$$

ihren Ausdruck finden. Ob wirklich das halbe Wassermolekül als Konstitutionswasser gebunden war, liess sich bei der Unbeständigkeit der Verbindung in der Wärme experimentell nicht ermitteln.

Das Salz war selbst beim Behandeln mit kaltem Wasser unter Abscheidung von antimoniger Säure vollständig zersetzlich. Beim Uebergiessen mit verdünnter Schwefelsäure entstand wie bei den meisten Antimonoxalaten oxalsaures Antimonoxyd. Sonst traten, wie auch zu erwarten war, alle Reaktionen der antimonigen und Oxalsäure unverändert ein.

Eine entsprechende Ammoniumverbindung konnte trotz zahlreich wiederholter Versuche nicht gewonnen werden und entsprach dies auch vollständig dem Verhalten des normalen Ammoniumantimonoxalates

$$3\,(NH_4)_2O,\ Sb_2O_3,\ 6\,C_2O_3 + 3\,H_2O,$$

das sich im Gegensatz zum Kalium- und Natriumsalze in wässriger Lösung allein nicht bildet, sondern erst entsteht, wenn durch Zusatz von Alkohol die hydrolytische Kraft des Wassers nach Möglichkeit herabgemindert ist.

5. Alkaliantimonoxalate

der Zusammensetzung R_2O, Sb_2O_3, 4 C_2O_3

Die Verbindungsreihen, deren molekulare Zusammensetzung der oben angegebenen Formel entsprach, hatten sich bei den Oxalaten der basischen Sesquioxyde des Eisens, Aluminiums und Chroms nach den Arbeiten von Rosenheim als viel beständiger erwiesen wie die übrigen bisher erwähnten Zwischenstufen, abgesehen natürlich von den normalen dreibasischen Verbindungen.

Es war nachgewiesen worden, dass diese Körper die normalen Salze einer einbasischen complexen Säure darstellten und dass den Aluminiumverbindungen z. B. die Konstitution zukomme.

Die Bildungsweise dieser Verbindungen war demgemäss eine sehr einfache.

Bei den vorliegenden Körpern dagegen war auch hier die Darstellung entsprechender Verbindungsreihen der grösseren Zersetzlichkeit gemäss mit weit grösseren Schwierigkeiten verknüpft. Eine universelle Methode liess sich für sie überhaupt nicht finden und es gelang nur das Kalium- und Ammoniumsalz zu erhalten, die auch Svensson schon früher beschrieben hat.

Zur Darstellung des Kaliumsalzes

wurde von den folgenden Erwägungen ausgegangen. Das normale Kalisalz war, nachdem es einmal gebildet war, durch Wasser derart zersetzt worden, dass unter Abspaltung von normalen Kaliumoxalat

sich die basischere Verbindung nach der Gleichung bildete:

$$2\ (3\ K_2O,\ Sb_2O_3,\ 6\ C_2O_3) = 5\ K_2O,\ 2\ Sb_2O_3,\ 11 C_2O_3 + K_2O,\ C_2O_3$$

Durch Aetzalkali war das Salz vollständig zersetzt worden.

Es wurde nun versucht, den Reaktionsverlauf bei der Bildung des normalen Kaliumantimonoxalates gewissermassen im status nascens zu beeinflussen, und es wurde demgemäss bei der Absättigung des sauren oxalsauren Kalis mit antimoniger Säure in der Siedehitze tropfenweise eine 10% Aetzkalilösung zugesetzt, bis ungefähr die Hälfte des angewandten Bioxalates in Oxalat übergeführt worden war. Aus der schnell filtrierten heissen Lösung schieden sich im ersten Anschuss prismatische weisse Nadeln ab, allerdings in ausserordentlich geringer Menge, die sich im Aeussern von den seidenglänzenden Krystallen des normalen Antimonoxalates, das sich auch hierbei der Hauptsache nach bildete, wesentlich unterschieden. Es gelang bei schellem Arbeiten geringe Mengen des Produktes in reinem Zustande zu gewinnen und ergab seine Analyse, dass das gesuchte Salz vorliege,

Es wurden folgende Resultate erzielt:

Angew. Substanz g	Gefunden g	Gefunden %
0,504	0,1275 K_2SO_4	13,78 K_2O
0,1400	titriert	41,57 Sb_2O_3
0,2003	„	40,78 C_2O_3
	Differenz:	3,87 H_2O

Diese Werte führen zu der Formel:

$$K_2O,\ Sb_2O_3,\ 4\ C_2O_3 + H_2O$$

	Berechnet:		Gefunden:
K_2O	= 94	= 13,66 %	13,78 %
Sb_2O_3	= 288	= 41,89 %	41,57 %
$4\,C_2O_3$	= 288	= 41,89 %	40,78 %
H_2O	= 18	= 2,56 %	3,87 %
	688	100,00 %	100,00 %

Trotzdem in dieser Analyse der Wert für Oxalsäure und dadurch auch der für Wasser nicht exakt stimmen, was auf die grosse Schwierigkeit, das Salz rein zu gewinnen, zurückzuführen sein dürfte, kann es wohl doch kaum einem Zweifel unterliegen, dass die angegebene Verbindung, die auch Svensson sogar mit demselben Wassergehalt bekommen hat, vorliegt.

Versuche, dieselbe Verbindung durch Einwirkung von überschüssiger Oxalsäure, statt des zugesetzten Alkalis darzustellen, schlugen hier fehl. Wurde eine Mischung von Kaliumbioxalat und freier Oxalsäure mit antimoniger Säure abgesättigt, so fiel stets das krystallisierte Antimonoxalat unter vollständiger Zersetzung der etwa primär gebildeten Verbindung aus.

Dagegen führte gerade diese Darstellungsmethode und nicht die Anwendung von überschüssigem Alkali zur Gewinnung des entsprechenden Ammoniumsalzes.

Wurde eine mit antimoniger Säure abgesättigte Lösung von Ammoniumbioxalat mit verdünnter Ammoniaklösung allmählig versetzt, so trat sofort vollständige Zersetzung unter Abscheidung von antimoniger Säure ein. Wurde dagegen eine konzentrierte Lösung von zwei Gewichtsteilen Ammoniumbioxalat und einem Gewichtsteil krystallisierter Oxalsäure in der Siedehitze mit antimoniger Säure behandlt, bis die Ausscheidung krystallisierten Antimonoxalates

das Ende der Reaktion anzeigte, so schieden sich aus der filtrierten Lösung schöne prismatische Krystalle aus — allerdings auch hier nur in sehr geringer Ausbeute — deren Analyse zu der erwarteten Formel führte:

Angew. Substanz g	Gefunden g	Gefunden %	Mittel
0,2242	0,0536 Pt.	6,36 $(NH_4)_2O$	6,20% $(NH_4)_2O$
0,3455	0,0782 Pt.	6,04 $(NH_4)_2O$	
0,2644	titriert	34,10 Sb_2O_3	34,10% Sb_2O_3
0,4904	„	34,35 C_2O_3	34,35% C_2O_3
		Differenz:	25,35% H_2O

Diese Werte stimmen auf die Formel:

$$(NH_4)_2O,\ Sb_2O_3,\ 4\,C_2O_3 + 12\,H_2O.$$

	Berechnet:		Gefunden:
$(NH_4)_2O$	= 52	= 6,17%	6,20%
Sb_2O_3	= 288	= 34,12%	34,10%
$4\,C_2O_3$	= 288	= 34,12%	34,35%
$12\,H_2O$	= 216	= 25,59%	25,35%
	844	100,00%	100,00%

Eine entsprechende Natriumverbindung zu erhalten, gelang, wie schon oben erwähnt, nicht.

Die Salze dieser Verbindungsreihe unterscheiden sich in ihrer Reaktion von den normalen Antimonoxalaten nur durch ihre ausserordentliche Unbeständigkeit gegen Wasser. Schon mit kaltem Wasser übergossen, zersetzen sie sich vollständig unter Abscheidung von antimoniger Säure.

War es hiermit gelungen, auch für die Verbindungen der antimonigen Säure mit Oxalaten Verbindungen analoger Zusammensetzung zu erhalten, wie sie durch die Einwirkung der basischen Sesquioxyde auf oxalsaure Salze entstehen — in Bezug auf die näheren Vergleichspunkte, insbesondere wegen der Complexität der Verbindungen sei auf die am Schlusse dieses Teils gegebene Zusammenstellung verwiesen — so zeigten sich doch die hier behandelten Körper insofern gewissermassen reaktionsfähiger, als neben diesen einfachen Grundtypen eine Anzahl scheinbar wesentlich komplizierterer Salze erhalten wurden.

Auch frühere Autoren, wie Svensson, Rammelsberg u. s. w. beschreiben derartige Verbindungen und stellen für sie ausserordentlich verwickelte Molekularformeln auf. In Wirklichkeit erscheinen sie aber nunmehr als ausserordentlich einfache Doppelsalze der oben beschriebenen Grundtypen mit Alkalioxalaten und ihre Entstehungsweise erscheint ganz natürlich, wenn man bedenkt, dass die Antimonoxalate sich nur bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses der Oxalate bilden konnten, da durch dieselben die Konzentration der Lösung erhöht und damit die Möglichkeit einer hydrolytischen Zersetzung herabgedrückt wurde. Aus den Endlaugen, in denen die Oxalate sich immer mehr anreicherten, konnten dann demgemäss leicht Molecular-Verbindungen derselben mit den Antimonoxalaten sich ausscheiden.

Es sind demgemäss zu unterscheiden Doppelsalze der Verbindungen

$$3\,R_2O,\ Sb_2O_3,\ 6C_2O_3$$

und solche der Verbindungen

$$R_2O,\ Sb_2O_3,\ 4\,C_2O_3.$$

6. Doppelsalze der Verbindungen

$3\ R_2O,\ Sb_2O_3,\ 6\ C_2O_3$.

A. $3\ R_2O,\ Sb_2O_3,\ 6\ C_2O_3 + R_2O,\ 2\ C_2O_3$.

Bei den vergeblichen Versuchen, das normale Ammoniumantimonoxalat durch Absättigung von wässriger Bioxalatlösung mit antimoniger Säure in der Siedehitze zu erhalten, krystallisierten, nachdem die Hauptmenge des angewendeten Bioxalats sich unverändert abgeschieden hatte, in den letzten Anschüssen neben Ammoniumbioxalat schön ausgebildete rhombische Tafeln eines durch Wasser leicht zersetzlichen Salzes aus. Dieselben wurden mechanisch ausgesucht und analysiert:

Angew. Substanz g	Gefunden g	Gefunden %
0,3907	0,2402 Pt.	16,39 $(NH_4)_2O$
0,2368	titriert	22,81 Sb_2O_3
0,1654	„	22,87 Sb_2O_3
0,5098	„	45,32 C_2O_3
	Differenz:	15,45 H_2O.

Hieraus ergiebt sich die Formel

$4\ (NH_4)_2O,\ Sb_2O_3,\ 8\ C_2O_3 + 11\ H_2O$.

	Berechnet:		Gefunden:
$4\ (NH_4)_2O$	= 208	= 16,38 %	16,39 %
Sb_2O_3	= 288	= 22,68 %	22,84 %
$8\ C_2O_3$	= 576	= 45,35 %	45,32 %
$11\ H_2O$	= 198	= 15,59 %	15,45 %
	1270	100,00 %	100,00 %

Diese Verbindung ist der Formel nach anzusprechen als ein Doppelsalz der Konstitution

$Sb \equiv (COOCOONH_4)_3 + NH_4,\ HC_2O_4 + 5\ H_2O$.

B. $3\ R_2O,\ Sb_2O_3,\ 6\ C_2O_3 + 2\ (R_2O,\ 2\ C_2O_3)$.

Aus den Endlaugen der Darstellung des normalen Kaliumantimonoxalates

$$Sb \equiv (COO\ COOK)_3 + 4\ H_2O$$

krystallisierten stark glänzende nadelförmige Krystalle aus. Das durchaus homogene Salz war in kaltem Wasser unzersetzt löslich, schied aber beim Kochen antimonige Säure ab. Die Analyse des mehrfach unter den gleichen Versuchsbedingungen wieder erhaltenen Salzes führte zu folgenden Werten:

Angew. Substanz g	Gefunden g	Gefunden %	Mittel
0,2350	0,1204 K_2SO_4	27,67 K_2O	27,82 % K_2O
0,9084	0,4705 K_2SO_4	27,97 K_2O	
0,2402	titriert	17,21 Sb_2O_3	17,18 % Sb_2O_3
0,2012	„	17,15 Sb_2O_3	
0,1817	„	42,67 C_2O_3	42,56 % C_2O_3
0,1910	„	42,45 C_2O_3	
		Differenz:	12,44 % H_2O

Hieraus ergiebt sich die Formel:

$$5\ K_2O,\ Sb_2O_3,\ 10\ C_2O_3 + 12\ H_2O.$$

Berechnet:			Gefunden:
$5\ K_2O$	= 470	= 27,89 %	27,82 %
Sb_2O_3	= 288	= 17,09 %	17,18 %
$10\ C_2O_3$	= 720	= 42,73 %	42,56 %
$12\ H_2O$	= 216	= 12,29 %	12,44 %
	1694	100,00 %	100,00 %

Diese Verbindung ist demnach ein Doppelsalz der Konstitution

$$Sb \equiv (COO\ COOK)_3 + 2\ KHC_2O_4 + 5\ H_2O.$$

Svensson hat dasselbe Salz mit einem Krystallwassergehalt von $3^1/_2$ Mol. Wasser erhalten.

7. Doppelsalze der Verbindungen

$$R_2O, Sb_2O_3, 4\ C_2O_3.$$

A. $R_2O, Sb_2O_3, 4\ C_2O_3 + R_2O, 2\ C_2O_3.$

Bei denselben Versuchen zur Darstellung des normalen Ammoniumantimonoxalates, bei dem das oben beschriebene Doppelsalz $4\ (NH_4)_2O, Sb_2O_3, 8\ C_2O_3 + 11\ H_2O$, erhalten wurde, krystallisierte mitunter, ohne dass die scheinbar zufälligen Versuchsbedingungen festgelegt werden konnten, ein Salz von etwas anderem Aussehen aus, dessen Analyse zu folgendem Resultate führte:

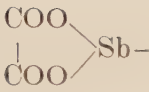
Angew. Substanz g.	Gefunden g.	Gefunden %	Mittel
0,7008	0,2986 Pt.	11,36 $(NH_4)_2O$	11,36 % $(NH_4)_2O$
0,2660	titriert	30,93 Sb_2O_3	31,08 % Sb_2O_3
0,3229	„	31,23 Sb_2O_3	
0,4861	„	46,25 C_2O_3	46,25 % C_2O_3
		Differenz:	11,32 % H_2O

Diese Werte führen zu der Formel:

$$2\ (NH_4)_2O, Sb_2O_3, 6\ C_2O_3 + 6\ H_2O.$$

	Berechnet:		Gefunden:
$2\ (NH_4)_2O$	= 104 =	11,16 %	11,36 %
Sb_2O_3	= 288 =	30,90 %	31,08 %
$6\ C_2O_3$	= 432 =	46,35 %	46,25 %
$6H_2O$	= 108 =	11,59 %	11,31 %
	932	100,00 %	100,00 %

Es liegt hier also, falls man für das zu Grunde liegende Antimonoxalat die Konstitution der analogen Aluminiumoxalate annehmen will, ein Doppelsalz vor von der Formel



Ein ganz analog zusammengesetztes Kaliumsalz hat Svensson in seiner Arbeit beschrieben als einen in zollangen Prismen krystallisierenden Körper. Bei vorliegenden Versuchen wurde die Verbindung nicht erhalten. Ihre Zusammensetzung entspricht der Molekularformel

$$2\,K_2O,\,Sb_2O_3,\,6\,C_2O_3 + 4\,H_2O.$$

B. $2\,(R_2O,\,Sb_2O_3,\,4\,C_2O_3) + R_2O,\,C_2O_3.$

Ein Körper dieser Zusammensetzung wurde zwar in der vorliegenden Arbeit nicht erhalten, er ist jedoch einmal von Svensson beschrieben und sei der Vollständigkeit der Systematik halber hier mit eingefügt.

Svensson erhielt ihn durch Absättigung einer Lösung von neutralem Ammoniumoxalat mit oxalsaurem Antimonoxyd und beschreibt ihn als ein in prismatischen Nadeln krystallisierendes Salz. Die Analysen führten zu der Formel:

$$3\,(NH_4)_2O,\,2\,Sb_2O_3,\,9\,C_2O_3,\,+\,16\,H_2O$$

und dürfte hier, falls es sich nicht um eine Mischung handelt, ein Doppelsalz von der in der Ueberschrift angegebenen Zusammensetzung vorliegen.

8. Constitution der Antimonoxalate.

Ein kurzer Ueberblick, insbesondere mit Berücksichtigung der bei den analogen Verbindungen der

basischen Sesquioxyde gemachten Erfahrung, über die in diesem Abschnitt aufgestellten Resultate, dürfte zu den folgenden Schlüssen über die Konstitution dieser Verbindungen führen.

Das oxalsaure Antimonoxyd $2\,Sb_2O_3$, $4\,C_2O_3$ + $3\,H_2O$ sowie die oxalsäurereichere Verbindung $2\,Sb_2O_3$, $5\,C_2O_3$ + $7\,H_2O$ sind als einfache Salze des Antimontrioxyds — dieses vertritt die Basis — zu betrachten und nicht etwa als eine complexe Antimonoxalsäure aufzufassen. Die erstere Verbindung entsteht zwar durch Zersetzung der Alkaliantimonoxalate, dieselben sind aber direkt aus ihr nicht synthetisch aufzubauen.

Bei den Antimonalkalioxalaten wurden im wesentlichen dieselben Verbindungstypen erhalten wie bei den erwiesenermassen complexen Verbindungen der Thonerde u. s. w. Es wurden hier allerdings in manchen Reihen nicht alle möglichen Alkalisalze dargestellt, denn es zeigte sich, dass hier in sehr hohem Masse die Beständigkeit des Anions von der wechselnden Basicität des Kations abhängig war. Am deutlichsten trat dies schon hervor bei den als normale Verbindungen bezeichneten Salzen der Zusammensetzung.

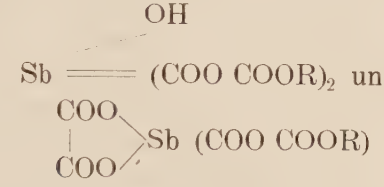
$$Sb \equiv (COO\,COOR)_3$$

da hier das Kalisalz verhältnismässig beständig ist, während das Natriumsalz sich schon als wesentlich zersetzlicher erweist und das Ammoniumsalz sich in rein wässriger Lösung direkt überhaupt nicht bildet.

Immerhin gelang es, für das Kaliumsalz dieser Reihe durch Leitfähigkeitsbestimmung die Complexität zu erweisen. Da aber, wie sich gezeigt hat, selbst bei ihm schon in mittlerer Verdünnung hydrolytische Zersetzung eintritt, so konnte für das Na-

trium- und Ammoniumsalz experimentell nicht dasselbe nachgewiesen werden, jedoch dürfte es unzweifelhaft sein, dass auch diese Verbindungen complex sind.

Ebensowenig liess sich für die anderen typischen Verbindungen die Formel



durch physikalische Methoden experimentell der Beweis der Complexität bringen, da diese Körper noch wesentlich zersetzlicher sind. Immerhin dürfte aus folgenden Erwägungen hervorgehen, dass thatsächlich Complexität vorliegt.

Wären die Verbindungen der ersten dieser beiden Reihen nämlich Doppelsalze, so müssten sie sich aus den Komponenten zusammensetzen

$$2\ (R_2O,\ C_2O_3) + Sb_2O_3,\ 2\ C_2O_3.$$

Nun entsteht allerdings, wie schon mehrfach erwähnt, bei Zusatz von Mineralsäuren aus diesen Salzen durch Zersetzung das Antimonoxalat; durch Einwirkung von neutralem Oxalat auf Antimonoxalat sind sie aber auf keine Weise zu erhalten. Dies, wie ihre ganzen sonstigen Reaktionen, spricht dafür, dass komplexe Salze einer hypothetischen Antimonoxalsäure vorliegen.

Ebensowenig ist es wahrscheinlich, dass die Salze der dritten Grundreihe

$$R_2O,\ Sb_2O_3,\ 4\ C_2O_3.$$

Doppelsalze von Bioxalaten und von Sb_2O_3, $2\ C_2O_3$

sind. Demnach sind entsprechend dem Verhalten der Aluminium-, Chrom- und Eisenoxalate die folgenden Verbindungsreihen mit ziemlicher Sicherheit als complex zu bezeichnen:

1. $3\,R_2O,\ Sb_2O_3,\ 6\,C_2O_3$
2. $2\,R_2O,\ Sb_2O_3,\ 4\,C_2O_3$
3. $R_2O,\ Sb_2O_3,\ 4\,C_2O_3$.

Für die Verbindungsreihe der Zusammensetzung $5\,R_2O,\ 2\,Sb_2O_3,\ 11\,C_2O_3$, die den Thonerdeoxalaten $5\,R_2O,\ 2\,Al_2O_3,\ 10\,C_2O_3$ annähernd entspricht, kann diese Frage nicht entschieden werden. Bei den übrigen sowohl in dieser wie in früheren Arbeiten beschriebenen Antimonoxalaten komplizierter Zusammensetzung handelt es sich, wie in den Abschnitten 6 und 7 nachgewiesen wurde, um einfache Doppelsalze der obigen complexen Grundtypen mit Alkalioxalaten und Bioxalaten. In diese Systematik, die sämmtliche Verbindungen sehr einfach erscheinen lässt, ordnen sich alle bisher beschriebenen Salze ein.

II. Arsenoxalate.

Verbindungen des Arsentrioxyds mit Oxalsäure und Alkioxalaten sind wie schon in der Einleitung angegeben bisher noch fast gar nicht untersucht worden. Nur Souchay und Lenssen[1]) wollen ein

[1]) Lieb. Ann. Bd. 105, S. 155.

den normalen Antimonoxalaten analoges Salz der Zusammensetzung

$$As \equiv (COO\,COOK)_3 - 1^1/_2\,H_2O$$

durch Absättigung von Kaliumbioxalat mit arseniger Säure erhalten haben.

Trotz der verschiedensten Versuche gelang es durch direkte Absättigung von Oxalsäure und ihren Alkalisalzen mit arseniger Säure weder dies noch irgend ein anderes Arsenoxalat darzustellen.

Arsenige Säure löste sich zwar, wie ja auch von vornherein zu erwarten war, in reichlichen Mengen in siedenden Lösungen der Oxalate auf, krystallisierte jedoch beim Erkalten der Lösung wieder unverändert aus derselben aus.

War hieraus zu schliessen, dass Arsenoxalate sich vielleicht nur schwierig bilden würden, so sprach der folgende Versuch dafür, dass sie überhaupt nicht existenzfähig seien. Arsenige Säure bildet mit weinsauren Salzen bekanntlich sehr krystallisationsfähige complexe Verbindungen, die dem Brechweinstein und den anderen weinsauren Antimonylsalzen analog sind. Demgemäss löst sich arsenige Säure auch in konzentrierten Weinsäurelösungen in grosser Menge auf, ohne sich aus denselben wie aus wässriger Lösung wieder auszuscheiden. Aus entsprechenden Lösungen der antimonigen Säure in Weinsäure wurde, wie oben angegeben, durch Oxalsäurelösung das oxalsaure Antimonoxyd $2\,Sb_2O_3,\ 4\,C_2O_3 + 3\,H_2O$ in krystallinischer Form ausgefällt. Es war mithin zu erwarten, dass aus den Lösungen der arsenigen Säure ebenso ein oxalsaures Arsentrioxyd gefällt würde, falls es überhaupt existenzfähig wäre. Bei dem entsprechenden Versuche jedoch verdrängte die zugesetzte

Oxalsäure die gelöste arsenige Säure, dieselbe krystallisierte unverändert aus und die weiteren Anschüsse brachten, ohne dass eine Verbindung eingetreten war, die zugesetzte Oxalsäure.

Diese Ereignisse hatten an und für sich durchaus nichts Ueberraschendes und stimmten mit den Resultaten von Rosenheim[1]) vollständig überein. Rosenheim hatte gefunden, dass bei den complexen Verbindungen der basischen Sesquioxyde sowohl wie bei anderen Verbindungen z. B. den Molybdän- und Wolframoxalaten die Bildungsfähigkeit und Beständigkeit der complexen Verbindungen von der Basicität der Bestandteile abhängig sei.

Die Antimonoxalate hatten sich demgemäss. trotzdem bei ihnen noch dieselben Verbindungstypen existenzfähig waren wie bei den Salzen der basischen Sesquioxyde, als weit zersetzlicher als diese erwiesen, da Antimontrioxyd schon wesentlich stärker saure und schwächer basische Eigenschaften zeigt als z. B. die Thonerde, die stärkste Säure unter den basischen Sesquioxyden. Dabei ist Antimontrioxyd seinem sonstigen Verhalten nach kaum noch als eine Säure zu betrachten — es sei nur an die Unbeständigkeit der antimonigsauren Salze, an die vollständige Indifferenz des Antimontrioxydes erinnert — während Arsentrioxyd ganz entsprechend den Forderungen des periodischen Gesetzes als Oxyd des nächst niederen Elementes in der fünften Gruppe die Eigenschaften einer ziemlich starken Säure zeigt,

War es also nicht zu verwundern, dass die arsenige Säure der Oxalsäure gegenüber nicht die Rolle der Base spielt, indem sie mit ihr einerseits oxalsaures Arsentrioxyd bildete, andererseits starken Basen wie den Alkalien gegenüber als complexe Ar-

[1]) l. c.

senigoxalsäure auftrat, so lag doch noch die Möglichkeit vor, dass arsenigsaure Alkalisalze mit oxalsauren Alkalien zu Doppelverbindungen sich kondensierten. Für ein derartiges Verhalten der Salze von Säuren, die sich direkt miteinander nicht vereinigen, sind zahlreiche Beispiele bekannt. So hat z. B. Rosenheim [1]) derartige Verbindungen der Vanadinsäure mit Alkalien erhalten, während Oxalsäure und Vanadinsäure allein charakterisierte Körper nicht geben. Friedheim [2]) stellte ebenso Verbindungen der Alkaliphosphate und Arsenate mit Chromaten und Sulfaten sowie Verbindungen von salpetersauren und schwefelsauren Alkalien dar.

Es wurde daher versucht, auf analoge Weise oxalsaure Salze mit arsenigsauren Alkalien zu kondensieren. Die letzteren wurden nach den Vorschriften von A. Stavenhagen [3]) in verschiedenen Sättigungsstufen dargestellt. Auch hier wurde eine grosse Anzahl von Versuchen ausgeführt, um unter Anwendung der verschiedensten Mengenverhältnisse und verschiedensten Versuchsbedingungen die Kondensation von Arseniten und Oxalaten herbeizuführen; aber auch hier vergeblich. Die Oxalate zersetzten die Arsenite, es schied sich arsenige Säure aus und dann krystallisierten saure oder neutrale Oxalate.

Die sehr zahlreichen Versuche führen zu dem Endergebnis, dass complexe Verbindungen oder Doppelsalze der arsenigen Säure und Oxalsäure nicht existenzfähig sind.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. Bd. 4 S. 368.
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. Bd. 6 S. 273.
[3]) Journ. pract. Chem. 51,1.

III. Wismutoxalate.

Hatte die arsenige Säure vermöge ihrer wesentlich stärker sauren Eigenschaften als die antimonige Säure keine Doppelverbindungen mit Oxalaten gebildet, so war vom Wismutoxyd, das wesentlich stärker basisch ist als Antimontrioxyd - ganz entsprechend seiner Stellung im periodischen System — zu erwarten, dass es sich mit Oxalaten combinieren würde. Es fragte sich hierbei nur, ob die entstehenden Verbindungen noch als complex zu bezeichnen sein würden oder ob hier, falls entsprechende Verbindungstypen sich bilden, dieselben nicht bloss als Doppelsalze anzusprechen seien.

Wie am Schlusse der Einleitung schon ausgeführt, ist bis jetzt nur ein einfach zusammengesetztes Wismutalkalioxalat von Svensson dargestellt, die übrigen beschriebenen Körper aber sehr komplizierter Zusammensetzung sind offenbar Mischungen.

---

1. Oxalsaures Wismutoxyd.

Kocht man eine Lösung von Oxalsäure mit frisch gefälltem Wismutoxydhydrat, so wird ein Teil desselben in mikrokrystallinisches Wismutoxalat übergeführt, der grösste Teil des Oxydes bleibt aber unverändert und beide Körper können nicht getrennt werden.

Eine konzentrierte wässrige Lösung von Wismutnitrat — dasselbe wurde unter Zusatz geringer Mengen Salpetersäure gelöst — wurde mit einer konzentrierten Oxalsäurelösung versetzt, wobei ein glänzend weisser, mikrokrystallinischer Niederschlag sich ausschied,

Die Analyse dieses und der folgenden Präparate wurde folgendermassen ausgeführt. Eine gewogene Menge des Präparates wurde in einem gewogenen Porzellantiegel mit ungefähr der fünffachen Menge chemisch reinen Cyankalis schwach geschmolzen, die Schmelze mit Wasser, ausgelaugt und das hinterbleibende metallische Wismut auf einem vorbereiteten und gewogenen Goochtiegel abgesaugt. Das Metall wurde mit Wasser, dann mit Alkohol und Aether ausgewaschen und nach dem Trocknen bei 100° gewogen. Der Porzellanschmelztiegel wurde zurückgewogen. Etwaige Gewichtsdifferenzen desselben — herrührend von Glasurteilchen, die bei der Cyankalischmelze abblätterten und sich dann auf dem Goochtiegel befanden — wurden von dem Gewichte des Metalles in Abzug gebracht.

Zur Alkalibestimmung wurde aus einer abgewogenen Probe das Wismut durch Schwefelwasserstoff entfernt und im Filtrat das Alkali als Sulfat gewogen. Die Oxalsäure wurde durch Permanganat titriert.

Die Analysen des vorliegenden Körpers führten zu den folgenden Resultaten:

Angew. Substanz g	Gefunden g	Gefunden %	Mittel
0,4864	0,2510 Bi.	57,52 Bi_2O_3	57,49% Bi_2O_3
0,7708	0,3977 Bi.	57,47 Bi_2O_3	
0,3400	titriert	26,35 C_2O_3	26,27% C_2O_3
0,3442	„	26,20 C_2O_3	
		Differenz:	16,24% H_2O

Hieraus ergiebt sich die Formel:

$$Bi_2O_3,\ 3\ C_2O_3,\ +\ 7^1/_2\ H_2O.$$

Berechnet:			Gefunden:
Bi_2O_3	= 466	= 57,04%	57,49%
$3\,C_2O_3$	= 216	= 26,44%	26,27%
$7^1/_2\,H_2O$	= 135	= 16,52%	16,24%
	817	100,00%	100,00%

Diese Werte bestätigen die Formel von Lenssen[1]) während Schwarzenberg und Muir den Körper mit 6 Mol. H_2O erhalten haben wollen.

Im Gegensatz zur antimonigen Säure bildet Wismutoxyd ein ganz normales gesättigtes Wismutoxalat. Ein basisches Salz, das Heinz dargestellt haben will, entsprechend der Zusammensetzung des Antimonoxalates, konnte nicht erhalten werden.

---

2. Kaliumwismutoxalat.

Wurde eine Lösung von Kaliumbioxalat mit frisch gefälltem Wismutoxydhydrat erwärmt oder gekocht, so wurden nur geringe Mengen desselben gelöst und es schied sich alsbald neutrales Wismutoxalat aus. Ebensowenig konnte ein anderer Körper erhalten werden, wenn neutrales Wismutoxalat in eine Lösung von Bioxalat eingetragen wurde, die auch nur geringe Mengen desselben aufnahm.

Wurde dagegen eine konzentrierte Lösung von normalem Kaliumoxalat auf dem Wasserbade mit neutralem Wismutoxalat behandelt, so gingen bedeutende Mengen des letzteren in Lösung. Die von dem Ueberschusse des Wismutsalzes abfiltrirte Lauge schied beim Erkalten eine bedeutende Menge eines krystallinischen Salzes ab, das, wie die miskroskopische Untersuchung zeigte, aus sehr schön aus-

[1]) Vergl. Einleitung.

gebildeten Säulen bestand, die zu sternförmigen Aggregaten verwachsen waren. Unmittelbar nach dem Erkalten mussten die Krystalle abfiltriert werden, da sich ihnen sonst, wie das Miskroskop lehrte, bedeutende Mengen feiner Nadeln, neutrales Kaliumoxalat, beimengten.

Die Analysen des reinen Produktes führten zu den folgenden Resultaten:

Angew. Substanz g	Gefunden g	Gefunden %	Mittel
0.2546	0.0426 K_2SO_4	9,16 K_2O	9,11 % K_2O
0,3242	0,0544 K_2SO_4	9,06 K_2O	
0,4984	0,2018 Bi	45,14 Bi_2O_3	45,15 % Bi_2O_3
0,4262	0,1726 Bi	45,16 Bi_2O_3	
0,2606	titriert	28,28 C_2O_3	28,26 % C_2O_3
0,4098	„	28,25 C_2O_3	
		Differenz:	17,48 % H_2O

Hieraus ergiebt sich die Formel:

$$K_2O,\ Bi_2O_3,\ 4\ C_2O_3 + 10\ H_2O.$$

	Berechnet:		Gefunden:
K_2O	= 94	= 9,16 %	9,11 %
Bi_2O_3	= 466	= 45,22 %	45,15 %
$4\ C_2O_3$	= 288	= 28,07 %	28,26 %
$10\ H_2O$	= 180	= 17,55 %	17,48 %
	1028	100,00 %	100,00 %

Der Körper wurde bei wiederholten Darstellungen stets in der gleichen Zusammensetzung erhalten. Er ist in kaltem Wasser nicht löslich, in heissem dagegen zersetzt er sich vollständig. Er zeigt sämmtliche Reaktionen des Wismuts und der Oxalsäure.

Trotzdem hier also eine Wismutverbindung vorliegt, die in ihrer Zusammensetzung unzweifelhaft complexen Oxalaten der basischen Sesquioxyde und wahrscheinlich complexen der antimonigen Säure entspricht, ist diese sicherlich nur als ein Doppelsalz anzusprechen. Während die entsprechende Antimonverbindung durch Lösen von antimoniger Säure in Bioxalat entsteht und eine Zerlegung desselben in $K_2C_2O_4 + Sb_2(C_2O_4)_3$ nicht angängig ist, da eine Verbindung $Sb_2(C_2O_4)_3$ nicht existirt, entsteht das vorliegende Wismutsalz nur direkt aus seinen Componenten und ist demnach unzweifelhaft aufzufassen als;

$$\underline{Bi_2(C_2O_4)_3 + K_2C_2O_4 + 10\ H_2O.}$$

Die anderen von Souchay und Lenssen beschriebenen komplizierten Verbindungen sind nichts anderes als Gemenge dieses Doppelsalzes mit neutralem Kaliumoxalat, wie sie bei unvorsichtigem Arbeiten auch bei vorliegendem Versuche erhalten wurden.

11 K_2O, Bi_2O_3, 14 C_2O_3 ist das obige Doppelsalz, gemengt mit 10 Molekülen $K_2C_2O_4$, die angebliche Verbindung 7 K_2O, Bi_2O_3, 10 C_2O_3 dasselbe Salz, gemengt mit 6 Molekülen Kaliumoxalat. Diese Formeln sind also als selbständige chemische Verbindungen aus der Literatur zu streichen.

3. Ammoniumwismutoxalat.

Dieses Salz wurde auf ganz analoge Weise wie obige Kaliumverbindung durch Lösen von oxalsaurem Wismutoxyd in einer konzentrierten heissen Lösung von neutralem Ammoniumoxalat dargestellt.

Beim Erkalten krystallisierte das gesuchte Salz sofort in grosser Menge aus in mikroskopischen Krystallen von sehr charakteristischem pyramidenartigem Habitus. Es musste hier noch schneller als bei dem Kaliumsalze gearbeitet werden, da sich sonst Ammoniumoxalat der Verbindung beimengte. In Bezug auf das allgemeine Verhalten der Verbindung gelten vollständig die beim Kaliumsalz gemachten Angaben. Die Analyse des Salzes ergab folgende Resultate:

Angew. Substanz g	Gefunden g	Gefunden %	Mittel
0,3242	0,1506 Pt	12,43 $(NH_4)_2O$	12,46 % $(NH_4)_2O$
0,7474	0,3458 Pt	12,48 $(NH_4)_2O$	
0,6994	0,2371 Bi	37,80 Bi_2O_3	37,83 % Bi_2O_3
0,7806	0,2651 Bi	37,86 Bi_2O	
0,3768	titriert	35,07 C_2O_3	35,11 % C_2O_3
0,4754	„	35,15 C_2O_3	
		Differenz:	14,60 H_2O

Hieraus ergiebt sich die Formel:

$$3\,(NH_4)_2O,\ Bi_2O_3,\ 6\,C_2O_3 + 10\,H_2O.$$

	Berechnet:		Gefunden:
$3\,(NH_4)_2O$	= 156	= 12,64 %	12,46 %
Bi_2O_3	= 466	= 37,76 %	37,83 %
$6\,C_2O_3$	= 432	= 35,01 %	35,11 %
$10\,H_2O$	= 180	= 14,59 %	14,60 %
	1234	100,00 %	100,00 %

Liegt also hier eine Verbindung des Typus der normalen Antimonoxalate vor, so erscheint es doch nach den oben gemachten Ausführungen auch hier fast unzweifelhaft, dass es nicht eine complexe Ver-

bindung, sondern ein Doppelsalz der Zusammensetzung

$$Bi_2(C_2O_4)_3 + 3\ (NH_4)_2,\ C_2O_4 + 10\ H_2O$$

ist.

Auch hier ist das von Souchay und Lenssen angegebene Ammoniumsalz

$$15\ (NH_4)_2O,\ Bi_2O_3,\ 18\ C_2O_3 + 12\ H_2O.$$

nur als Gemisch dieser Verbindung mit annähernd 12 Molekülen Ammoniumoxalat aufzufassen und als chemische Verbindung aus der Literatur zu streichen. Gemische ähnlicher Zusammensetzung wurden auch bei der vorliegenden Arbeit wiederholt erhalten.

Entsprechende Natriumverbindungen waren trotz vielfach wiederholter Versuche nicht darzustellen. Das schwer lösliche Natriumoxalat löste zwar geringe Mengen Wismutoxalat in der Siedehitze auf, aus der Lösung schieden sich aber beide Compenenten unverändert aus, ohne dass eine Verbindung eingetreten war. Auch dieses Verhalten spricht dafür, dass bei den Wismutsalzen im Gegensatz zu den entsprechenden Antimonsalzen nur Doppelsalze vorliegen. Dort hat das Natriumoxalat seine ursprünglichen Eigenschaften z. B. seine Schwerlöslichkeit aufgegeben und tritt mit der antimonigen Säure zu einer leicht löslichen complexen Verbindung zusammen, hier wahrt es seine spezifischen Eigenschaften derartig, dass es mit dem Wismutoxalat infolge seiner Schwerlöslichkeit sich nicht verbindet.

Es war nach dem negativen Ausgange der Versuche mit der arsenigen Säure von vornherein kaum zu erwarten, dass die stärker sauren höheren Oxyde des Arsens und Antimons, die Arsensäure und Antimonsäure mit Oxalsäure zu complexen Verbindungen sich würden vereinigen lassen. Nichtsdestoweniger wurde angesichts der Thatsache, dass es, wie oben erwähnt, einerseits Rosenheim gelungen war, Verbindungen der Oxalsäure mit der diesen Säuren nahestehenden Vanadinsäure der Zusammensetzung

$$RO - VO = (OOC - COOR)_2$$

zu gewinnen, andererseits Friedheim auch Verbindungen von Arsenaten mit Sulfaten und Chromaten dargestellt hat, der Versuch gemacht, Oxalate mit Arsenaten und Antimoniaten zu vereinigen.

Es wurden zu diesem Zwecke ungefähr vierzig verschiedene Darstellungen unternommen, bei denen Arsenate und Antimoniate mit Oxalaten in verdünnten oder konzentrierten Lösungen in wechselnden Mengen unter Zufügung oder Weglassung von überschüssigen Säuren als Condensationsmittel zusammengebracht. Doch alle diese Versuche verliefen mit negativem Erfolge, so dass mit ziemlicher Bestimmtheit behauptet werden kann, dass Verbindungen dieser Säuren mit Oxalaten nicht exstieren.[1])

[1]) Bei einem dieser Versuche gelang es, was hier nebenbei angeführt sein möge, eine bisher noch nicht bekannte Hydratisationsstufe des zweifach arsensauren Kalis zu erhalten. Als das bekannte krystallisierte KH_2AsO_4 unter Zusatz von sehr viel Arsensäure und etwas Oxalsäure gelöst wurde — auf 30 g. des Salzes waren 50 g.

IV. Zusammenstellung der Resultate.

1. Es sind im Laufe der vorliegenden Arbeit folgende krystallisierte Verbindungen dargestellt und untersucht worden.

a. Die Antimonoxalate:

$2\,Sb_2O_3, 4\,C_2O_3 + 3\,H_2O$
$2\,Sb_2O_3, 5\,C_2O_3 + 7\,H_2O$
$3\,K_2O, Sb_2O_3, 6\,C_2O_3 + 8\,H_2O$
$3\,Na_2O, Sb_2O_3, 6\,C_2O_5 + 10\,H_2O$
$3\,(NH_4)_2O, Sb_2O_3, 6\,C_2O_3 + 3\,H_2O$
$5\,K_2O, 2\,Sb_2O_3, 11\,C_2O_3 + 28\,H_2O$ und $+ 7\,H_2O$
$2\,Na_2O, Sb_2O_3, 4\,C_2O_3 + 5\,H_2O$
$K_2O, Sb_2O_3, 4\,C_2O_3 + H_2O$
$(NH_4)_2O, Sb_2O_3, 4\,C_2O_3 + 12\,H_2O$

b. Die Doppelsalze der Antimonoxalate:

$4\,(NH_4)_2O, Sb_2O_3, 8\,C_2O_3 + 11\,H_2O$
$5\,K_2O, Sb_2O_3, 10\,C_2O_3 + 12\,H_2O$
$2\,(NH_4)_2O, Sb_2O_3, 6\,C_2O_3 + 6\,H_2O$

c. Die Wismutoxalate:

$Bi_2O_3, 3\,C_2O_3 + 7\frac{1}{2}\,H_2O$
$K_2O, Bi_2O_3, 4\,C_2O_3 + 10\,H_2O$
$3\,(NH_4)_2O, Bi_2O_3, 6\,C_2O_3 + 10\,H_2O.$

Arsensäure in der Lösung — erstarrten die syrupösen Endlaugen zu oft dcm. langen Nadeln, die sich zu asbestartigen Bündeln vereinigten. Die Analysen des Produktes führten zu der Formel: $K_2O\ As_2O_5 + H_2O$.

Gefunden:	Berechnet:
K_2O = 27,84 %	27,49 %
As_2O_5 = 66,83 %	67,25 %
H_2O = 5,33 %	5,26 %

2. Es gelang nachzuweisen, dass die ersten unter 1a zusammengefassten Antimonoxalate complexe Verbindungen, wenn auch sehr labiler Natur, sind, während die unter 1b zusammengefassten Körper sehr einfach konstituirte Doppelsalze dieser Verbindungen mit Alkalioxalaten vorstellen. In dieses Schema liessen sich alle bisher auch von anderen Autoren dargestellten Körper einordnen.
3. Die complexen Antimonoxalate entsprechen in ihrer Zusammensetzung und Constitution vollständig den Verbindungen der Oxalate mit den basischen Sesquioxyden z. B. der Thonerde, doch sind sie wesentlich unbeständiger.
4. Auch die dargestellten Wismutoxalate entsprechen in ihrer Zusammensetzung diesen Verbindungstypen, sind aber unzweifelhaft als Doppelsalze und nicht als complexe Verbindungen aufzufassen.
5. Die arsenige Säure bildet keine Doppelverbindungen mit Oxalaten.
6. Demnach bestätigt sich die bei den complexen Aluminiumoxalaten und analogen Verbindungen gemachte Beobachtung,[1]) dass die Bildung und Beständigkeit complexer Verbindungen organischer und anorganischer Säuren eine Funktion ihrer metallischen Bestandteile sei. Die stark saure arsenige Säure bildet keine complexen Doppelverbindungen, die ziemlich indifferente antimonige Säure, das nächst höhere Glied in der fünften Reihe des periodischen Systems ist gegen Oxalate wesentlich reaktionsfähiger, das stärker basische Wismutoxyd jedoch bildet mit den Oxalaten nur Doppelsalze.

[1]) Rosenheim, Zeitschr. f. anorg. Chem. Bd. 11, S. 222.

7. Arsensäure und Antimonsäure bilden anders wie Vanadinsäure und ihre Salze keine Doppelverbindungen mit Oxalaten.

Die vorliegende Arbeit wurde im „wissenschaftlich chemischen Institut Berlin N.“ ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Privatdozenten Dr. Arthur Rosenheim für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für die freundliche Hilfe und das mir in so hohem Maasse bewiesene Wohlwollen bei der Ausführung derselben meinen herzlichsten Dank auszusprechen.